

TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCING METHOD**Publication number:** JP2003091093**Publication date:** 2003-03-28**Inventor:** MARUYAMA MASATOSHI**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP**Classification:****- International:** G03G9/08; G03G9/087; G03G9/08; G03G9/087; (IPC1-7); G03G9/08; G03G9/087**- European:****Application number:** JP20010282867 20010918**Priority number(s):** JP20010282867 20010918

Report a data error here

Abstract of JP2003091093

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide toner for developing an electrostatic charge image whose resolution is high and which is excellent both in fixing performance and heat resistance. **SOLUTION:** The toner for developing the electrostatic charge image is constituted by forming an intermediate layer having electrifying property reverse to a toner inner core particle incorporating at least resin and a colorant on the surface of the toner inner core particle, and forming an outer shell layer having electrifying property reverse to the intermediate layer on the surface of the intermediate layer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(特願 3)

引用文献: 5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-91093

(P2003-91093A)

(43) 公開日 平成15年3月28日 (2003.3.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
G 0 3 G 9/08	3 1 1	G 0 3 G 9/08	3 1 1 2 H 0 0 5
9/087			3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-282867 (P2001-282867)

(22) 出願日 平成13年9月18日 (2001.9.18)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 丸山 正俊

新潟県上越市福田町1番地 三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

Fターム (参考) 2H005 AA13 AB06 AB07 CA20 DA01
EA03

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高解像度で定着性と耐熱性の共に優れる静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー内核粒子の表面にトナー内核粒子と逆の帯電性を有する中間層が形成され、該中間層の表面に中間層と逆の帯電性を有する外殻層が形成されてなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー内核粒子の表面にトナー内核粒子と逆の帯電性を有する中間層が形成され、該中間層の表面に中間層と逆の帯電性を有する外殻層が形成されてなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 トナー内核粒子が懸濁重合法によって製造されたものである、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 トナー内核粒子が乳化重合凝集法によって製造されたものである、請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 中間層が磷酸三カルシウムからなる、請求項1～3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 中間層がベンゾグアナミン樹脂からなる、請求項1～3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 中間層がイオン性官能基含有単量体を含む単量体の共重合で得られた乳化重合樹脂のエマルジョンからなる、請求項1～3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 トナー内核粒子のガラス転移温度が55℃以下であり、外殻層のガラス転移温度が55℃以上である、請求項1～6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 懸濁重合法によるトナーの製造方法において、懸濁重合終了後のトナー内核粒子の表面にそれと逆の帯電性を有する微粒子を付着させて中間層を形成させ、該中間層の表面を中間層と逆の帯電性を有する樹脂で被覆して外殻層を形成させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項9】 乳化重合凝集法によるトナーの製造方法において、凝集工程終了時及び／又は熟成工程におけるトナー内核粒子の表面にそれと逆の帯電性を有する微粒子を付着させて中間層を形成させ、該中間層の表面を中間層と逆の帯電性を有する樹脂で被覆して外殻層を形成させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関する。詳しくは本発明は、電子写真方式の複写機及びプリンターに用いられる静電荷像現像用トナーに関する。さらに詳しくは耐久性と定着性が共に優れ、かつ改善された帯電性を有するトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法で可視画像を形成させる場合には、画像形成装置の感光体ドラム上に静電潜像を形成させ、次いでこれをトナーにより現像した後、転写紙な

どに転写させ、次いで熱等により定着させて可視画像を形成させる。従来、一般的に用いられているトナーは、種々の方法で製造されたスチレン・アクリレート系共重合体或いはポリエステル等のバインダー樹脂及び着色剤に、必要に応じて帯電制御剤、磁性体等を乾式混合した後、押出機等で熔融混練し、次いで粉碎、分級することによりトナーを得る方法、いわゆる熔融混練粉碎法によって製造されてきた。

【0003】 一方、近年プリンターや複写機に求められている高画質化及び高速化を達成するために、トナーの小粒径化及び低温定着性がより一層必要とされている。これらの点で熔融混練粉碎法を改善する方法として、水系媒体に重合性単量体、着色剤、重合開始剤等の混合液を懸濁分散させて好適な粒度の液滴を形成させた後に、重合させてトナー粒子を得る懸濁重合法、並びに乳化重合で得られた重合体一次粒子のエマルジョンに着色剤及び随意に帯電制御剤等を添加し凝集及び熟成を行ってトナー粒子を得る乳化重合凝集法が提案され、実施されている。これらの重合法と呼ばれる製造方法でトナーを得る場合には、粒子径の制御が容易であるので、小粒子径で粒度分布の狭いトナーが得られ、また粉碎工程が不要であるので低軟化点樹脂を使用したトナーの製造が可能であり、高解像度及び低温定着性に優れたトナーを得ることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記のような重合法によるトナー性能の改善においても、トナーの耐久性を向上させるために樹脂の分子量やガラス転移温度を高くすると定着性が損なわれるという欠点があった。これらの問題を解決するために、特開昭59-79257号公報や特開平1-105261号公報等にはトナー表面に特殊なコーティング層を形成させてカプセル構造にすることが提案されている。しかしながら低ガラス転移温度の内核粒子に高ガラス転移温度の外核物質を被覆する一般的なカプセル構造においては、小面積の外核非被覆部の存在によってもトナーの耐熱性が損なわれるので、耐熱性を確保するためには大量の外核物質を被覆する必要がある、結果として定着性の大幅な改善は得られないのが実状であった。

【0005】 本発明は、従来法の上記の欠点を克服し、耐久性と定着性とが共に優れ、かつ改善された帯電性を有するトナーを提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、従来技術の上記欠点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、トナーを特定の3層構造とすることにより上記の課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明の要旨は、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー内核粒子の表面にトナー内核粒子と逆の帯電性を有する中間層が形成され、該中間層の表面に中間層と逆の帯

電性を有する外殻層が形成されてなることを特徴とする静電荷像現像用トナー、に存する。

【0007】本発明の他の要旨は、懸濁重合法によるトナーの製造方法において、懸濁重合終了後のトナー内核粒子の表面にそれと逆の帯電性を有する微粒子を付着させて中間層を形成させ、該中間層の表面を中間層と逆の帯電性を有する樹脂で被覆して外殻層を形成させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法、に存する。

【0008】本発明のさらに他の要旨は、乳化重合凝集法によるトナーの製造方法において、凝集工程終了時及び／又は熟成工程におけるトナー内核粒子の表面にそれと逆の帯電性を有する微粒子を付着させて中間層を形成させ、該中間層の表面を中間層と逆の帯電性を有する樹脂で被覆して外殻層を形成させることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法、に存する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも樹脂及び着色剤を含有するトナー内核粒子の表面に特定の帯電性を有する中間層が形成され、該中間層の表面に特定の帯電性を有する外殻層が形成されて構成されている。

【0010】先ず、上記トナー内核粒子につき説明する。トナー内核粒子は、少なくとも樹脂及び着色剤を含有し、必要によりさらに帯電制御剤、磁性体微粒子、離型剤等の添加剤を含有することができる。上記トナー内核粒子を構成する樹脂としては、一般にトナーを製造する際に結着樹脂として用いられるものであればよく、特に限定されないが、例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂等の熱可塑性樹脂、これらの樹脂の混合物等が挙げられる。好ましくはポリスチレン系共重合体樹脂及びポリ（メタ）アクリル酸系樹脂が使用され、より好ましくはポリスチレン系共重合体樹脂である。定着性及び耐熱性の観点からガラス転移温度は通常、0～65℃であり、好ましくは20～55℃である。

【0011】上記ポリスチレン系共重合体樹脂は、スチレン系単体を主成分とする共重合体であり、該スチレン系単体の例としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン等が挙げられ、特に好ましくはスチレンである。上記ポリ（メタ）アクリル酸系樹脂は1種若しくはそれ以上の（メタ）アクリル酸系単体を主成分とする（共）重合体であり、該樹脂を形成する単体の例としては、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸*n*-オクチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸*n*-ブチル、メタアクリル酸*n*-オクチルを挙げることができる。好ましくは炭素数1～12、より好ましくは3～8

の脂肪族アルコールの（メタ）アクリル酸エステルを1種又は2種以上組み合わせ用いる。

【0012】上記樹脂は極性基を有することが好ましい。極性基としてはカルボキシル基、スルホン基、リン酸基、ホルミル基等の酸性極性基、アミノ基等の塩基性極性基、アミド基、ヒドロキシル基、シアノ基等の中性極性基等が挙げられる。上記極性基は極性基を有する単体の共重合、縮重合、付加重合等により樹脂中に導入することができる。

10 【0013】上記極性基を有する単体中、酸性極性基を有する単体としては、例えば、カルボキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物及びスルホン基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物等を挙げることができる。上記カルボキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、ケイ皮酸等を挙げることができる。また、スルホン基を有する α 、 β -エチレン性不飽和化合物としては例えば、スルホン化エチレン、そのナトリウム塩、アリルスルホホク酸を挙げることができる。

20 【0014】上記極性基を有する単体中、塩基性極性基を有する単体としては、例えば、アミノ基、アミノ基の塩又は4級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの（メタ）アクリル酸エステル、窒素含有複素環基で置換されたビニル化合物及びN、N-ジアリルアルキルアミン又はその4級アンモニウム塩を挙げることができる。好ましくは、アミノ基、アミノ基の塩あるいは4級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの（メタ）アクリル酸エステルが用いられる。

30 【0015】上記アミノ基、アミノ基の塩又は4級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、これらの4級塩等を挙げることができる。また、窒素含有複素環基で置換されたビニル化合物としては、例えば、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルN-メチルピリジニウムクロリド、ビニルN-エチルピリジニウムクロリド等を挙げることができる。また、N、N-ジアリルアルキルアミンの4級アンモニウム塩としては、例えば、N、N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N、N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

40 【0016】上記極性基を有する単体中、中性極性基を有する単体としては、例えば、（メタ）アクリル酸アミドあるいは窒素原子上で置換された（メタ）アクリル酸アミド、水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル、シアノ基を有する（メタ）アクリロニトリルが挙げられる。上記（メタ）アクリル酸アミドあるいは窒素原子上で置換された（メタ）アクリル酸アミドとしては、

例えば、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド等を挙げることができる。また、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等を挙げることができる。

【0017】前記縮合重合或いは付加重合に使用されるカルボキシル基を極性基として有する単量体としては、例えば、無水フタル酸、ベンゼン-1, 2, 4-トリカルボン酸等の芳香族カルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、無水マレイン酸等の脂肪族カルボン酸；テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の脂環式カルボン酸及びそれらの無水物等が挙げられ、同じくアミノ基を極性基として有する単量体としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の鎖状脂肪族アミン；メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族アミン等が挙げられる。また、水酸基を極性基として有する単量体としては、例えば、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエタノールアミン等の脂肪族ジオール等が挙げられる。

【0018】次に上記着色剤としては、例えば無機顔料、有機顔料及び合成染料を挙げることができ、無機顔料または有機顔料が好ましく用いられる。一種若しくは二種以上の顔料及び／又は一種若しくは二種以上の染料を組み合わせることもできる。上記無機顔料としては、例えば、金属粉系顔料、金属酸化物系顔料、カーボン系顔料を挙げることができる。

【0019】金属粉系顔料としては、例えば、鉄粉、銅粉等を挙げることができる。金属酸化物系顔料としては、例えば、マグネタイト、フェライト、ベンガラ等を挙げることができる。上記カーボン系顔料としては、例えば、カーボンブラック、ファーンズブラック等を挙げることができる。また、上記有機顔料としては、アゾ系顔料、酸性染料系顔料及び塩基性染料系顔料、媒染染料系顔料、フタロシアニン系顔料、並びにキナクドリン系顔料及びジオキサン系顔料等を挙げることができる。

【0020】上記アゾ系顔料としては、例えば、ベンジジンイエロー、ベンジジンオレンジ等を挙げることができる。上記酸性染料系顔料及び塩基性染料系顔料としては、例えば、キノリンイエロー、アシッドグリーン、アルカリブルー等の染料を沈澱剤で沈澱させたもの、あるいはローダミン、マゼンタ、マカライトグリーンの染料をタンニン酸、リンモリブデン酸などで沈澱させたもの等を挙げることができる。上記媒染染料系顔料としては、例えば、ヒドロキシアントラキノン類の金属塩類等を挙げることができる。上記フタロシアニン系顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、スルホン化銅フタロシアニン等を挙げることができる。上記キナクドリン系顔料及びジオキサン系顔料としては、例えば、キナクドリンレッド、キナクドリンバイオレット等を挙げる

ことができる。

【0021】上記合成染料としては、例えば、アニリン黒、アゾ染料、ナフトキノロン染料、インジゴ染料、ニグロシン染料、フタロシアニン染料、ポリメチン染料、トリ及びジアリルメタン染料等を挙げることができるが、好ましくは、アニリン黒、ニグロシン染料、アゾ染料が用いられ、さらに好適なものとしては、アゾ染料のうち分子中にサリチル酸、ナフトエ酸または8-オキシキノリン残基を有し、クロム、銅、コバルト、鉄、アルミニウム等の金属と錯塩を形成するものが用いられる。

【0022】上記帯電制御剤としては、例えば、ニグロシン系の電子供与性染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩4級アンモニウム塩、キレート顔料、電子受容性の有機錯体、塩素化ポリエステル、酸基過剰のポリエステル等を挙げることができる。上記磁性体微粒子としては、強磁性体の金属、金属酸化物等種々のものが用いられるが、特に限定されるものではない。好ましくは、マグネタイト、フェライトなどが用いられる。

【0023】上記離型剤としては、例えば、ステアリン酸塩、オレイン酸塩、パルミチン酸塩等の高級脂肪酸金属塩や天然及び合成のパラフィン類及び脂肪酸エステル類またはその部分酸化物類等があり、これらの化合物の一種または二種以上を適宜組み合わせたものが用いられる。本発明において、トナー内核粒子の製造法は限定されず、熔融混練粉碎法で製造しても、懸濁重合法、乳化重合凝集法等の重合法によって製造してもよい。一般的には、これら各種の製造法の内では重合法による方が好ましく、また重合法の内では乳化重合凝集法による方が好ましい。

【0024】本発明のトナーにおいてトナー内核粒子の表面に中間層を形成させるための中間層材料としては、無機微粒子及び有機微粒子が挙げられる。上記無機微粒子としては、疎水性シリカ類、酸化チタン類、酸化アルミニウム類等が負帯電性を有し、アミノ変成シリカ類、磷酸三カルシウムが正帯電性を有する微粉末の好ましい例として例示されるが、マグネタイト、フェライト、ベンガラ、亜鉛華、酸化クロム、ウルトラマリン、コバルトブルー等の金属酸化物系顔料や硫化亜鉛等の硫化物系顔料、モリブデンレッド等のクロム酸塩系顔料、ミロリブルーのようなフェロシアン化合物系顔料等も使用が可能であり、それぞれの帯電性に応じて使い分けることができる。これら無機微粒子の添加量は、処理前のトナー内核粒子100重量部に対し0.3～10重量部が好ましく、さらに好ましくは0.5～5重量部が、最も好ましくは1～3重量部が使用される。0.3重量部より少ないと目的とする外殻層が均一層として得られ難くなり、また10重量部を超えて使用するとトナーの定着性が悪化する傾向がある。

【0025】上記有機微粒子としては、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステ

ル系樹脂、グアナミン系樹脂、メラミン系樹脂等の樹脂微粉末が挙げられる。これらの樹脂微粉末の好適な例としては日本ペイント社から得られるスチレン系樹脂微粒子（「タフトン」シリーズ）や綜研化学社から得られるアクリル系樹脂微粒子（「MX、MR、MP」シリーズ）が挙げられ、これらはグレードを選べば正、負何れの帯電性をも得ることができる。また正帯電性の樹脂微粉末としては日本触媒化学社より得られるベンゾグアナミン樹脂（「エボスター」シリーズ）が例示される。さらに上記例の他に有機顔料類も使用が可能であり、ベンジジンイエロー、ベンジジンオレンジ、パーマネントレッド4Rなどのアゾ系顔料、キノリンイエロー、アシッドグリーン、ビーコックブルー等の染料を沈殿剤で沈殿させたものや、ローダミン、マゼンタ、ピクトリアブルー等の染料をタンニン酸、吐酒石、PTA、PMA、PTMAなどで沈殿させた酸性／塩基性染料系顔料、ヒドロキシアントラキノン類の金属塩類等の媒染染料系顔料、フタロシアニンブルー等のフタロシアニン系顔料、キナクリッドレッド等のキナクリッド系顔料等も使用が可能であり、それぞれの帯電性に応じて使い分けることができる。これら有機微粒子の添加量は、処理前のトナー内核粒子100重量部に対し0.5～15重量部が好ましく、さらに好ましくは0.7～10重量部、最も好ましくは1～5重量部が使用される。0.5重量部よりも少ないと目的とする外殻層が均一層として得られ難くなり、また15重量部を超えて使用するとトナーの定着性が悪化する傾向がある。

【0026】本発明のトナーにおいて中間層の表面に外殻層を形成させるための外殻層材料としては、種々の樹脂が挙げられる。上記樹脂としては、トナー内核粒子を構成する樹脂と同様に通常のスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、オレフィン系樹脂などが挙げられるが、耐熱性の観点からガラス転移温度は55℃以上が好ましく、65℃以上がさらに好ましい。これらの樹脂は外殻層の形成の仕方にもよるが、粉体微粒子か、その分散液として使用するのが外殻を均一に形成させるために好ましい形態であり、その粒子径は0.05～3μmの範囲が好ましく、0.1～1μmがさらに好ましい。粒子径が0.05μmより小さいと外殻を形成しない樹脂粒子単体の凝集体が発生しやすく、また3μmを超えて大きすぎると外殻層が不均一になり、耐熱性が悪化しやすい。これら外殻層の樹脂の使用量は、処理前のトナー内核粒子100重量部に対し0.5～30重量部が好ましく、さらに好ましくは1～20重量部、最も好ましくは3～10重量部が使用される。0.5重量部より少ないと目的とする外殻が均一層として得られ難く耐熱性が悪化し、また30重量部を超えて使用するとトナーの定着性が悪化する傾向がある。また耐久性の観点から被粉砕性が小さい方が好ましく、例えばスチレン系樹脂の場合、分子量はGPCによる数平均分子量で3

万以上が好ましく、5万以上がさらに好ましい。

【0027】溶融混練粉砕法によってトナー内核粒子を製造するには、種々の方法で製造された樹脂及び着色剤に、必要に応じて帯電制御剤、磁性体等を乾式混合した後、押出機等で溶融混練し、次いで粉砕、分級することによりトナー内核粒子を得る。溶融混練粉砕法で得られる内核粒子を用いてその表面に中間層を形成させるには、粉砕して得られたトナー内核粒子に粉体の無機及び／又は有機の微粒子を添加混合して内核粒子の表面にこれらの微粒子を均一に付着させる。通常のヘンシェルミキサー、ハイスピードミキサー等にて均一付着が可能であるが、簡単に付着させただけでは剥がれやすく表面の帯電性が不均一になり易く、外殻層を被覆するのに悪影響があるので、加熱下に混合することで固着させるか、または奈良機械社より得られるハイブリタイザーや、ホソカワミクロン社から得られるメカノフュージョンのようなコーティング装置を用いて固着させることが好ましい。

【0028】溶融混練粉砕法で得られるトナー内核粒子の表面にこの内核粒子と逆の帯電性を有する中間層を形成させた後、さらに外殻層を形成させる方法としては、内核粒子の表面に中間層を形成させる方法と同様に、内核粒子と同じ帯電性の樹脂微粒子を添加混合して、内核粒子の表面にこれらの粒子を均一に付着させることにより行なうことができる。通常のヘンシェルミキサー、ハイスピードミキサー等にて均一付着が可能であるが、簡単に付着させただけでは剥がれやすく、均一な外殻層が形成されないため、加熱下に混合することで固着させるか、または奈良機械社より得られるハイブリタイザーや、ホソカワミクロン社から得られるメカノフュージョンのようなコーティング装置を用いて固着させることが好ましい。またその他の方法としては外殻層を形成する樹脂微粒子の分散液中に中間層を有する粒子を懸濁させてスプレードライする方法も採用できる。このようにして本発明のトナーが得られるが、必要に応じさらにシリカ等の外添処理を行ってもよい。

【0029】懸濁重合法によってトナー内核粒子を製造するには、水系媒体に重合性単量体、着色剤、重合開始剤等の混合液を懸濁分散させて好適な粒度の液滴を形成させた後に、重合させてトナー内核粒子を得る。懸濁重合法で得られるトナー内核粒子をこの内核粒子と逆の帯電性を有する無機及び／又は有機の微粒子でその表面を処理して中間層を形成させる方法としては、乾燥処理した後の内核粒子を用いて溶融混練粉砕法と同様な処理により行うこともできるが、懸濁重合終了時のスラリー状態で付着処理をした方が付着の均一性が増すので好ましい。この場合、無機及び／又は有機の微粒子も付着の均一性の観点から分散液に加工して使用することが好ましい。

【0030】無機及び／又は有機の微粒子を分散液に加

工して使用する方法は、懸濁重合トナーのスラリー液が一般には水スラリーであるので、同様に水に分散するのがよい。分散の方法は通常の顔料分散の方法を用いればよく、市販の各種分散機であるホモジナイザー類、メディアミル類、超音波分散機類、ディスペンサー等が使用可能である。中でも、メディアミルが最も効率よく分散が可能であり、それらの例としては神鋼バンテック社から得られるコボールミル、三井鉱山社から得られるアトライター、ターボ工業社から得られるOBミルなどが挙げられる。この分散は通常、界面活性剤や保護コロイド類を添加して行われる。

【0031】界面活性剤にはイオン別に区別すると、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤があり、これらは単独でも複数併用しても利用出来るがトナー内核粒子への付着均一性を得るためには無機及び／又は有機の微粒子のイオン性と同じイオン性の界面活性剤の単独あるいは非イオン性界面活性剤との併用が望ましい。また保護コロイドを用いる場合も同じく同極性を単独であるいは非イオン性の保護コロイドとの併用使用が望ましい。

【0032】アニオン界面活性剤の例としては、オレイン酸ソーダ、オレイン酸カリなどの脂肪酸塩類、ラウリル硫酸ソーダ、ラウリル硫酸アンモニウムなどのアルキル硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダなどのアルキルアリールスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルリン酸塩類、更にはこれらにポリオキシエチレンの如きポリオキシアルキレン鎖を付加させたノニオニックアニオン型界面活性剤類が挙げられる。

【0033】非イオン性界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテルなどのオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテルなどのポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタントリオレートなどのソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンモノラウレートなどのポリオキシアルキレン脂肪酸エステル類、オレイン酸モノグリセリドなどのグリセリン脂肪酸エステル類が挙げられる。

【0034】カチオン界面活性剤の例としてはラウリルアミンアセテートなどのアルキルアミン塩類、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルメチルアンモニウムクロリドなどの第4級アンモニウム塩類、ポリオキシエチルアルキルアミン類が挙げられる。その他にラウリルベタインなどの両性界面活性剤類やN-アリールオキシアルキルN, N, N-トリアルキルアンモニウム塩、スルホコハク酸アルキルエステル塩のアルキル部に二重結合を導入した反応性乳化剤も使用可能である。

【0035】保護コロイドの例としては部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース塩などのセルロース誘導体とその塩、グアーガムなどの天然多糖類、低分子アクリルニトリル樹脂のケン化物などが挙げられる。これらの界面活性剤は無機及び／又は有機の微粒子に対して通常0.3～20重量%が使用される。

【0036】懸濁重合法で得られるトナー内核粒子に逆の帯電性を有する無機及び／又は有機の微粒子をその表面に付着させて内核粒子と逆の帯電性の中間層を有する粒子を得る手法は、好ましくは重合終了時の内核粒子スラリーに無機及び／又は有機の微粒子の分散液を加えることで行われる。この場合付着を強固にするためにトナーのガラス転移温度以上に加熱して攪拌下に処理することが好ましい。無機及び／又は有機の微粒子の分散液を加えるとその中に含有される逆極性の界面活性剤のため内核粒子のスラリーが不安定になりやすいので、事前にスラリーに界面活性剤を追加添加したり、pH調整して安定化するか、あるいは無機及び／又は有機の微粒子の分散液の中に含有される逆極性の界面活性剤の量をスラリーが不安定にならぬ量に調整することが好ましい。また無機及び／又は有機の微粒子の分散液は付着をより均一にするために逐次に添加することが好ましい。付着の度合いはサンプリングして帯電量を測定することで検証される。付着処理が完了するとそのスラリー状態を保ち次工程の外殻層を形成することが好ましいが、一旦乾燥処理して粉体にして溶融混練粉砕法にて例示したような方法を用いる外殻層形成用粒子に供してもよい。

【0037】懸濁重合法で得られるトナー内核粒子をこの内核粒子と逆の帯電性を有する無機及び／又は有機の微粒子でその表面を処理して中間層を形成させた後、さらに外殻層を形成させる方法としては、トナー内核粒子の表面に中間層を形成させる方法と同様に、内核粒子と同じ帯電性の樹脂微粒子を添加混合して粒子の表面にこれらの粒子を均一に付着させることにより行なえるが、この中間層を有する粒子がスラリー状で好適に得られるので、この樹脂微粒子は分散液として使用することが好ましい。この分散液の調製方法は前述の中間層形成用の微粒子分散液と全く同様に調製してもよいし、乳化重合によって得られた樹脂エマルジョンをそのまま使用してもよい。これら分散液、あるいはエマルジョンを用いて外殻を形成する手法は、前述の中間層形成法と全く同様に実施出来る。このようにして本発明のトナーが得られるが、必要に応じてさらにシリカ等の外添処理を行ってもよい。

【0038】上記の外殻層を形成するための乳化重合樹脂エマルジョンは、一般的には以下の手順で作製される。すなわち、ブレンステッド酸性基又はブレンステッド塩基性基を有するモノマーを含むモノマー混合物を前

述した界面活性剤類と重合開始剤を溶解させた水溶液に逐次で添加しながら攪拌下に加熱し反応の終了まで維持することにより得られる。この場合反応の転換率をほぼ100%に近く制御することが好ましいが、それよりも低転換率で使用し、外殻層を形成しながら重合反応を進行させてもよい。このようにして得られた樹脂エマルションの粒子径は0.05~3 μ mが好ましく、0.1~1 μ mがさらに好ましい。また分子量はGPCによる数平均分子量で3万以上が好ましく、5万以上がさらに好ましい。耐熱性の観点からガラス転移温度は55℃以上が好ましく、65℃以上がさらに好ましい。この外殻層を形成する樹脂エマルションには内核粒子に分散される顔料などを混合分散して使用してもよい。

【0039】上記プレnstेटド酸性基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸等のカルボキシル基を有するモノマー、スルホン化スチレン等のスルホン酸基を有するモノマー、スチレンスルホンアミド等のスルホンアミド基を有するモノマー等が挙げられる。また、プレnstेटド塩基性基を有するモノマーとしては、アミノスチレン等のアミノ基を有するモノマー、ビニルピリジン、ビニルピロリドン等の窒素含有複素環基を有するモノマー、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のジアルキルアミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル等を挙げることができる。

【0040】その他のモノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、p-*t*-ブチルスチレン、p-*n*-ブチルスチレン、p-*n*-ニルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステルを挙げることができる。この中で、スチレン、ブチルアクリレート等が特に好ましい。

【0041】これらのモノマーは単独で、または混合して用いられるが、外殻層用に使用する場合は、重合体のガラス転移温度が55℃以上となることが好ましい。重合体のガラス転移温度が55℃未満の場合は、トナーの保存安定性が悪くなる。プレnstेटド酸性基を持つモノマーとしてアクリル酸が、その他のモノマーとしてスチレン、アクリル酸エステル、及びメタクリル酸エステルが好適に使用される。

【0042】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、及び、これら過硫酸塩を一成分として酸性亜硫酸ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス開始剤、過酸化

水素、4,4'-アゾビスシアノ吉草酸、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド等の水溶性重合開始剤、及び、これら水溶性重合性開始剤を一成分として第一鉄塩等の還元剤と組み合わせたレドックス開始剤系、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等が用いられる。これら重合開始剤はモノマー添加前、添加と同時に、添加後のいずれの時期に重合系に添加してもよく、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせてもよい。

【0043】本発明では、必要に応じて公知の連鎖移動剤を使用することができるが、その様な連鎖移動剤の具体的な例としては、*t*-ブチルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、ジイソプロピルキサントン、四塩化炭素、トリクロロプロモメタン等が挙げられる。連鎖移動剤は単独または2種類以上の併用でもよく、重合性単量体に対して0~7重量%用いられる。

【0044】乳化重合で得られる重合体一次粒子の平均粒径は、通常0.05~3 μ mの範囲であり、好ましくは0.1~1 μ m、更に好ましくは0.1~0.5 μ mである。なお、平均粒径は、例えば日機装社製、マイクロトラックUPAを用いて測定することができる。粒径が上記範囲より小さくなると凝集速度の制御が困難となり、外殻層を形成しない単独凝集粒子が多く生成するので好ましくない。また、上記範囲より大きいと外殻層が不均一になり耐熱性が劣る傾向にあり好ましくない。

【0045】乳化重合凝集法によってトナー内核粒子を製造するには、乳化重合で得られた重合体一次粒子のエマルジョンに着色剤及び随意に帯電制御剤等を添加し、凝集及び熟成を行ってトナー内核粒子を得る。乳化重合凝集法で得られるトナー内核粒子に逆の帯電性を有する無機及び/又は有機の微粒子をその表面に付着させて内核粒子と逆の帯電性の中間層を形成させる方法としては、乾燥処理した後の内核粒子を用いて溶融混練粉砕法と同様な処理により行うこともできるが、凝集工程終了時あるいは熟成工程におけるスラリー状態で付着処理をした方が付着の均一性が増すので好ましい。この場合無機及び/又は有機の微粒子も付着の均一性の観点から分散液に加工して使用することが好ましい。

【0046】無機及び/又は有機の微粒子を分散液に加工して使用する方法は乳化重合凝集法で得られるトナー内核粒子のスラリー液が一般には水スラリーであるので、同様に水に分散するのがよい。分散の方法は懸濁重合法で得られるトナー内核粒子の場合と全く同じで通常の顔料分散の方法を用いればよい。またこの分散は同じく懸濁重合粒子の場合と全く同じで界面活性剤や保護コロイド類を添加して行われ、界面活性剤や保護コロイドの種類や量についても同じ手法で処理される。

【0047】乳化重合凝集法で得られるトナー内核粒子に逆の帯電性を有する無機及び/又は有機の微粒子をその表面に付着させて内核粒子と逆の帯電性の中間層を形

成させる手法は、好ましくは乳化重合凝集法の熟成工程における内核粒子スラリーに無機及び／又は有機の微粒子の分散液を加えることで行われる。この場合、付着を強固にするために内核粒子のガラス転移温度以上に加熱して攪拌下に処理することが好ましい。さらに 乳化重合凝集法で得られるトナー内核粒子に逆の帯電性を有する無機及び／又は有機の微粒子をその表面に付着させて内核粒子と逆の帯電性の中間層を形成させる手法としては、乳化重合凝集法の凝集工程終了時のトナー内核粒子スラリーに無機及び／又は有機の微粒子の分散液を加えることでも行うことが出来る。この場合は微粒子の分散液の添加はトナー内核粒子のガラス転移温度以下で行われ、攪拌下に保持して粒径の安定するのを確認した後、トナー内核粒子のガラス転移温度以上に加熱して熟成工程に入る手順で行われる。無機及び／又は有機の微粒子の分散液は付着をより均一にするために逐次に添加することが好ましい。付着の度合いはサンプリングして帯電量等を測定することで検証される。

【0048】乳化重合凝集法で得られるトナー内核粒子をこの内核粒子と逆の帯電性を有する無機及び／又は有機の微粒子でその表面を処理して中間層を形成させた後、さらに外殻層を形成させる方法としては、トナー内核粒子の表面に中間層を形成させる方法と同様に、内核粒子と同じ帯電性の樹脂微粒子を添加混合して粒子の表面にこれらの粒子を均一に付着させることにより行なえるが、この中間層を有する粒子がスラリー状で好適に得られるので、この樹脂微粒子は分散液として使用することが好ましい。この分散液の調製方法は前述の中間層形成用の微粒子分散液と全く同様に調製してもよいし、乳化重合によって得られた樹脂エマルジョンをそのまま使用してもよい。これら分散液、あるいはエマルジョンを用いて外核を形成する手法は、前述の中間層形成法と全く同様に実施出来る。このようにして本発明のトナーが得られるが、必要に応じてさらにシリカ等の外添処理を行ってもよい。

【0049】上記乳化重合凝集法によるトナー内核粒子の製造法につきより詳細に説明する。即ち、前記ブレンステッド酸性基又はブレンステッド塩基性基を有するモノマーを含むモノマー混合物をガラス転移温度が通常、65℃以下になるように配合したものを逐次添加して前述した方法で乳化重合を行い、ついで得られた重合体一次粒子分散液と着色剤一次粒子及び必要により帯電制御剤一次粒子を含有する分散液と混合し、粒子を凝集させて粒子凝集体とし（凝集工程）、さらにこれを加熱下に熟成して（熟成工程）、トナー内核粒子が得られる。

【0050】上記乳化重合において、重合体一次粒子を得る際に顔料をワックスと同時にシードとして用いたり、着色剤をモノマー又はワックスに溶解又は分散させて用いたりしてもよいが、重合体一次粒子と同時に着色剤一次粒子を凝集させて凝集粒子を形成し、トナー内核

粒子とすることが好ましい。この時、ワックスを内包化した重合体一次粒子を用いるが、必要に応じて2種類以上の重合体一次粒子を用いてもよい。また、ここで用いられる着色剤としては、無機顔料又は有機顔料、有機染料のいずれでもよく、これらの組み合わせでもよい。これらの具体的な例としては、カーボンブラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染料など、公知の任意の染料を単独あるいは混合して用いることができる。フルカラートナーの場合にはイエローはベンジジンイエロー、モノアゾ系、縮合アゾ系染料、マゼンタはキナクリドン、モノアゾ系染料、シアンはフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。着色剤は、通常、バインダー樹脂100重量部に対して3～20重量部となるように用いられる。

【0051】これらの着色剤も乳化剤の存在下で水中に乳化させてエマルジョンの状態を用いるが、平均粒径としては、0.01～3μmのものを用いるのが好ましい。帯電制御剤としては、公知の任意のものを単独ないしは併用して用いることができる。カラー適応性（帯電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調障害がないこと）を勘案すると、正荷電性制御剤としては4級アンモニウム塩化合物が、負荷電性制御剤としてはサリチル酸もしくはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウムなどとの金属塩、金属錯体や、ベンジル酸の金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物、フェノールアミド化合物、4,4'-メチレンビス〔2-〔N-(4-クロロフェニル)アミド〕-3-ヒドロキシナフタレン〕等のヒドロキシナフタレン化合物等が好ましい。その使用量はトナーに所望の帯電量により決定すればよいが、通常はバインダー樹脂100重量部に対し0.01～10重量部用い、更に好ましくは0.1～10重量部用いる。

【0052】上記乳化重合において、重合体一次粒子を得る際に、帯電制御剤をワックスと同時にシードとして用いたり、帯電制御剤をモノマー又はワックスに溶解又は分散させて用いてもよいが、重合体一次粒子と同時に帯電制御剤一次粒子を凝集させて凝集粒子を形成し、トナー内核粒子とすることが好ましい。この場合、帯電制御剤も水中で平均粒径0.01～3μmのエマルジョンとして使用する。添加する時期は、重合体一次粒子と着色剤一次粒子を凝集させる工程で同時に添加して凝集させてもよいし、これらの一次粒子が凝集して粒子凝集体が生成した段階で加えてもよいし、さらには粒径が最終的なトナーの粒径まで粒子凝集体が成長した後に添加してもよい。

【0053】本発明の静電荷像現像用トナーは、必要に

より流動化剤等の添加剤と共に用いることができ、そのような流動化剤としては、具体的には、疎水性シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等の微粉末を挙げることができ、通常、バインダー樹脂100重量部に対して、0.01～5重量部、好ましくは0.1～3重量部用いられる。

【0054】さらに、本発明の静電荷像現像用トナーは、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末やスチレン樹脂、アクリル樹脂等の抵抗調節剤や滑剤などが内添剤又は外添剤として用いられる。これらの添加剤の使用量は所望する性能により適宜選定すればよく、通常バインダー樹脂100重量部に対し0.05～10重量部程度が好適である。

【0055】本発明の静電荷像現像用トナーは2成分系現像剤又は非磁性1成分系現像剤のいずれの形態で用いてもよい。2成分系現像剤として用いる場合、キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉等の磁性物質またはそれらの表面に樹脂コーティングを施したものや磁性キャリア等公知のものをを用いることができる。樹脂コーティングキャリアの被覆樹脂としては一般的に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル共重合系樹脂、シリコン樹脂、変性シリコン樹脂、フッ素樹脂、またはこれらの混合物等が*

*利用できる。

【0056】

【実施例】次に本発明の具体的な態様を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。以下の例で「部」とあるのは「重量部」を意味する。また、重合体粒子の平均粒径及び分子量は、それぞれ下記の方法により測定した。

【0057】平均粒径：日機装社製、マイクロトラックUPA、またはコールター社製、サブミクロン粒子アナライザーN4S（コールターカウンタと略）によって測定した。

ガラス転移温度：DSCにて測定した。

【実施例1】

<内核粒子形成用重合体一次粒子の製造>攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に下記の乳化剤、脱塩水、及びモンタン酸グリセリドとベヘン酸ベヘニルの混合物をノニオン系界面活性剤で乳化したワックスエマルジョンを仕込み、窒素気流下で90℃に昇温した。

【0058】その後、下記のモノマー類、及び開始剤を攪拌下に4時間で添加し、乳化重合を行った。

【0059】

【表1】

ワックスエマルジョン（粒径300nm）	10部（固形分で）
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.4部
脱イオン水（ワックスエマルジョン中の水分を含む）	400部
（モノマー類）	
スチレン	72部
アクリル酸ブチル	28部
アクリル酸	3部
トリクロロプロモメタン	1部
（架橋剤）	
ジビニルベンゼン	0.2部
（開始剤）	
8%過酸化水素水溶液	10.5部
8%アスコルビン酸水溶液	10.5部

重合反応をさらに3時間継続し、乳白色のアニオン性重合体一次粒子エマルジョン（樹脂A）を得た。（以下、重合体一次粒子分散液Aと略す。）

得られたエマルジョンの平均粒径は200nm、重合体の重量平均分子量は180000であった。 ※

重合体一次粒子分散液 A

青色色素EP-700BlueGA（大日精化社製）7部

以上の混合物をディスペンサーで分散攪拌しながら30～40℃に2時間保持した（凝集工程）。この後、攪拌しながら70℃に昇温して3時間保持し、更に会合粒子（内核粒子）の結合強度を上げるため、95℃に昇温して3時間保持した（熟成工程）。ここでスラリーの一部（スラリー中の固形分として27部）をサンプリングし

※【0060】<乳化重合凝集法によるトナー内核粒子の形成>

【0061】

【表2】

120部（固形分として）

て冷却し、桐山ロートで濾過、水洗し、40℃の送風乾燥機で10時間乾燥することにより乾燥粒子が得られた。この粒子の体積平均粒径は7.5μmまた数平均粒径は6.7μmの非常にシャープな粒度分布を示した。この粒子のガラス転移温度は49℃であった。この粒子に疎水性シリカ（R972、日本アエロジル社製）

0.5部をケミカルミキサーを用いて外添して帯電量測定用のトナーとした。このトナーを市販のフェライトキャリア（パウダーテック社製 FL-100）にトナー濃度が4%の割合で混合し、定法に従いブローオフ帯電量測定器（東芝ケミカル社製）で測定したところ-22 μC であった。

【0062】＜中間層の形成＞熟成工程を終了したスラリー液を冷却して75℃に維持し、苛性ソーダでpHを5に調整した。攪拌を続けながら下記に示す手順で得られたベンゾグアナミン樹脂の分散液20部（内核粒子100部に対して4部）を15分でこのスラリーに添加した。さらに2時間攪拌と温度を維持した後冷却し中間層を形成した。このスラリーの少量を桐山ロートで濾過、水洗し、40℃の送風乾燥機で10時間乾燥することにより乾燥した中間層を有する粒子が得られた。この内核粒子の体積平均粒子径は7.8 μm また数平均粒子径は6.6 μm の非常にシャープな粒度分布を示した。この母粒子に疎水性シリカ（R972、日本アエロジル社製）0.5部をケミカルミキサーを用いて外添してトナーを作製し、上記の方法で帯電量を測定したところ+18 μC であった。

【0063】（ベンゾグアナミン樹脂分散液の調製）水80部に固形分濃度で1部のカチオン界面活性剤（花王社製、サニゾールB-50）、同じく3部のアニオン界面活性剤（花王社製、エマルゲン950）、20部のベンゾグアナミン樹脂（日本触媒社製、エポスターS）を混合しメディアミル（ターボ工業社製、OB-0.5）で平均粒径が0.15 μm になるまで分散させて分散液を調製した。

【0064】＜外殻層の形成＞下記のモノマー類、及び開始剤を攪拌下に80℃で2時間で添加して乳化重合を行った。

【0065】

【表3】

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.4部
脱イオン水	400部
（モノマー類）	
スチレン	80部
アクリル酸ブチル	20部
アクリル酸	3部
（架橋剤）	
ジビニルベンゼン	0.2部
（開始剤）	
8%過酸化水素水溶液	10.5部
8%アスコルビン酸水溶液	10.5部

重合反応をさらに1時間継続し、乳白色のアニオン性重*

ワックスエマルジョン（粒径300nm）	10部（固形分で）
エレミノールJS-2（三洋化学社製）	2部
脱イオン水（ワックスエマルジョン中の水分を含む）	400部
（モノマー類）	

* 合体一次粒子エマルジョンを得た。

【0066】得られたエマルジョンの平均粒子径は200nm、重合体の重量平均分子量は280000で、またガラス転移温度は66℃であった。この樹脂エマルジョン液75部（内核粒子100部に対して固形分で15部）を上記の中間層を形成した粒子のスラリー液に攪拌と温度（80℃）を維持しながら15分で添加した。その後さらに3時間維持して外殻層を形成した。得られたスラリーを定法に従い脱水、洗浄を繰り返し40℃の送風乾燥機で10時間乾燥することによりトナー母粒子が得られた。このトナー母粒子の体積平均粒子径は8.0 μm また数平均粒子径は6.7 μm の非常にシャープな粒度分布を示した。この母粒子に疎水性シリカ（R974、日本アエロジル社製）1.2部をケミカルミキサーを用いて外添してトナーを作製し、上記の方法で帯電量を測定したところ、-29 μC であった。このトナーを市販のプリンター（ヒューレットパッカード社製、レーザージェット4500）に入れて試験したところ、初期から非常に解像度の高い鮮明な画像が1万枚の複写においても維持された。また、このプリンターに内蔵される定着機のローラー温度を調節し、トナーの定着可能な温度を測定したところ110℃から定着が可能になり、200℃以上でもオフセットを起こさない非常に低温で定着の可能な、かつ定着可能温度中の広い性能を持つことが解った。さらにこのトナー50gをポリ瓶にいれ50℃で24時間保存したところ熱融着による固まりは発生せず良好な耐熱性を示した。

【実施例2】実施例1における重合体一次粒子エマルジョンの作製において乳化剤、モノマー類、等を以下のように変更する以外は同じ手順を進めて本実施例に使用するカチオン性の重合体一次粒子エマルジョンを得た。

【0067】

【表4】

19

20

スチレン	72部
アクリル酸ブチル	28部
アクリル酸ジメチルアミノエチル	3部
トリクロロプロモメタン	1部
(架橋剤)	
ジビニルベンゼン	0.2部
(開始剤)	
8%過酸化水素水溶液	10.5部
8%アスコルビン酸水溶液	10.5部

さらに実施例1と同様に内核粒子を調製して帯電量を測定したところ+18 μ Cであり、ガラス転移温度は45℃であった。続いて熟成工程の終了したスラリー液を75℃に冷却した後、pHを2.5に調整し実施例1で調製した樹脂A40部を15分で添加した。この後は実施例1と同じ操作を行い、中間層を有する粒子を得た。このトナー帯電量は-27 μ Cであった。

【0068】さらに得られた中間層粒子のスラリー液に下記に調製した樹脂エマルジョンを加え、実施例1と同様に操作してトナー母粒子を得た。

(外殻層用樹脂エマルジョンの調製) 下記のモノマー類、及び開始剤を攪拌下に80℃で2時間で添加し、乳化重合を行った。

【0069】

【表5】

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.4部
脱イオン水	400部
(モノマー類)	
スチレン	80部
アクリル酸ブチル	20部
アクリル酸ジメチルアミノエチル	3部
(架橋剤)	
ジビニルベンゼン	0.2部
(開始剤)	
8%過酸化水素水溶液	10.5部
8%アスコルビン酸水溶液	10.5部

重合反応をさらに1時間継続し、乳白色のカチオン性重合体一次粒子エマルジョンを得た。この樹脂のガラス転移温度は68℃であった。

【0070】このトナー母粒子の体積平均粒子径は7. *

青色色素EP-700BlueGA (大日精化社製)	7部
ワックスエマルジョン (粒径300nm)	10部
	(固形分で)
部分ケン化ポパール (日本合成社製、ゴーセノールKH-17)	4部
脱イオン水 (ワックスエマルジョン中の水分を含む)	400部
(モノマー類)	
スチレン	72部
アクリル酸ブチル	28部
(架橋剤)	
ジビニルベンゼン	0.2部
(開始剤)	

10* 6 μ m また数平均粒子径は6.2 μ mの非常にシャープな粒度分布を示した。この母粒子に疎水性シリカ(R974、日本アエロジル社製)0.5部をケミカルミキサーを用いて外添して本発明のトナーを作製し、上記の方法で帯電量を測定したところ、+14 μ Cであった。このトナーを市販複写機(シャープ社製、SF-2540)に入れて試験したところ、初期から非常に解像度の高い鮮明な画像が2万枚の複写においても維持された。また、この複写機に内蔵される定着機のローラー温度を調節し、トナーの定着可能な温度を測定したところ、115℃から定着が可能になり、200℃以上でもオフセットを起こさない非常に低温で定着の可能な、かつ定着可能温度中の広い性能を持つことが解った。さらにこのトナー50gをポリ瓶にいれ、50℃で24時間保存したところ熱融着による固まりは発生せず、良好な耐熱性を示した。

【実施例3】攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたステンレス製反応器に下記の乳化剤、脱塩水、及びモンタン酸グリセリドとベヘン酸ベヘニルの混合物をノニオン系界面活性剤で乳化したワックスエマルジョンその他下記の材料を仕込み、TKホモミキサー(特殊機化社製)を用い、6000rpmで15分攪拌した。

【0071】その後、通常の櫛型の攪拌機での攪拌下に70℃で4時間重合を行ってトナー母粒子スラリーを得た。

【0072】

【表6】

21

2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)
(帯電制御剤)

ボントロンS-34(オリエント化学社製)

このスラリーの一部を実施例1と同じ操作で乾燥して母粒子化し、さらに同様な処理をして帯電量を測定したところ-20 μ Cであった。

【0073】続いて懸濁重合の終了したスラリー液に、2部の磷酸三カルシウムを溶解した水溶液(2部の磷酸カルシウムを8部の水に懸濁し、硝酸でpHを2として水溶液化した)を70℃、攪拌下に15分で添加し、さらに2時間維持して中間層を有する粒子を得た。このスラリーのpHは4であり、磷酸三カルシウムの析出するpHであった。

【0074】この後は実施例1と同じ操作を経てトナーを得た。このトナーの帯電量は-21 μ Cであり、プリンターによる実写においては良好な画像が得られ、定着可能な温度を測定したところ120℃から定着が可能になり、200℃以上でもオフセットを起こさない非常に低温で定着の可能な、かつ定着可能温度巾の広い性能を持つことが解った。さらにこのトナー50gをポリ瓶にいれ50℃で24時間保存したところ熱融着による固まりは発生せず、良好な耐熱性を示した。

【実施例4】実施例1においてベンゾグアナミン樹脂分散液のトナー内核粒子への付着のタイミングを熟成工程*

ポリエステル樹脂(三菱レーヨン社製、ダイクロンFC1233) 80部
マスターバッチ顔料(山陽色素社製、I-803; 青色顔料濃度40%)

ワックス(三洋化成社製、ビスコール550P)

電荷制御剤(オリエント化学社製、ボントロンS-34)

このトナー内核粒子の体積平均粒子径は8.8 μ mまた数平均粒子径は6.7 μ mの粒度分布を示し、ガラス転移温度は54℃であった。またこの内核粒子に0.5部の疎水性シリカ(日本アエロジル社製、R-972)をケミカルミキサーで外添し(トナーA)、帯電量を測定したところ-24 μ Cであった。さらに3部のベンゾグアナミン樹脂(日本触媒社製、エポスターS)及び0.5部の磷酸三カルシウム粉末(丸尾カルシウム社製)を混合し、ケミカルミキサーの中のトナーの内温が55℃になるように加熱しながら間欠的に10分間外添処理をして、中間層を有する粒子を得た。この粒子の帯電量は+15 μ Cであり、この中間層を有する粒子に実施例1で調製した外殻層形成用樹脂エマルジョンを固形分換算で10部になるように添加しさらに水300部にディスペルザーを用いて分散させた。この分散液を市販のスプレードライヤー(アシザワニロアトマイザー社製、モービルマイナー)で入り口温度120℃、出口温度80℃、供給量1L/min、アトマイザー80000rpmの運転条件にて乾燥と同時に外殻層の形成を行い、トナー母粒子を得た。この粒子の体積平均粒子径は9.5 μ mまた数平均粒子径は6.9 μ mの粒度分布を示し、

22

4部

2部

* 終了時から凝集工程終了時に変えたこと以外は全く同じ操作を行いトナーを得た。このトナーの粒度を測定したところ、体積平均粒子径は9.3 μ mまた数平均粒子径は6.9 μ mであり、実施例1よりはややブロードになったが比較的シャープな分布を示した。このトナーの帯電量は-20 μ Cであり、プリンターによる実写において良好な画像が得られ、定着可能な温度を測定したところ115℃から定着が可能になり、200℃以上でもオフセットを起こさない、非常に低温で定着の可能な、かつ定着可能温度巾の広い性能を持つことが解った。さらにこのトナー50gをポリ瓶にいれ、50℃で24時間保存したところ熱融着による固まりは発生せず、良好な耐熱性を示した。

【実施例5】以下の材料を用い溶融混練粉砕法で定法に従いトナー母粒子を作製した。即ち、下記の材料混合物をヘンシェルミキサーで分散し、続いて2軸押し出し機にて溶融混練した後、I式ジェットミルで粉砕すると同時に風力分級を行い、所望粒径のトナー内核粒子を得た。

【0075】

【表7】

15部

3部

2部

またこの粒子に1.2部の疎水性シリカ(日本アエロジル社製、R-974)をケミカルミキサーで外添し、帯電量を測定したところ、-23 μ Cであり、プリンターによる実写において良好な画像が得られ、定着可能な温度を測定したところ、145℃から定着が可能になり、200℃以上でもオフセットを起こさない比較的低温で定着の可能な、かつ定着可能温度巾の広い性能を持つことが解った。さらにこのトナー50gをポリ瓶にいれ、50℃で24時間保存したところ熱融着による固まりは発生せず、良好な耐熱性を示した。

【比較例1】実施例5において中間層の形成処理を行なう前の外添処理トナー(トナーA)のプリンターによる実写を500枚行ったところ、帯電量低下のため画像濃度が大きく低下した。これは、本発明のトナーが、その表面が帯電性の均一な付着物により被覆されているために優れた帯電維持性を持つものに対して、その処理を行わないトナーの表面は、樹脂やその他の添加剤の分布が不均一であり、特にボールミルで攪拌を続けると外添シリカが表面より移行するために不均一性が増し、帯電安定性が損なわれるものと考えられる。

【比較例2】実施例2において内核粒子に付着させた樹

脂Aの代わりに5部のベンゾグアナミン樹脂（日本触媒社製、エポスターS）を使用したこと以外は全く同様に操作してトナーを得たが、中間層形成粒子の表面を走査電子顕微鏡で観察したところ、ベンゾグアナミン樹脂の付着が観察されなかった。さらに外殻層も形成することが出来ず本発明のトナーが得られなかった。これは内核粒子とその表面に付着させたベンゾグアナミン樹脂が共

に正帯電性であり、電気的にお互いに反発したために付着しなかったものと考えられる。

【0076】

【発明の効果】本発明により定着性と耐熱性の共に優れたトナーが得られる。また、本発明のトナーは、高解像度用のプリンター、複写機等に適用することができる。